

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

第2800473号

(45)発行日 平成10年(1998)9月21日

(24)登録日 平成10年(1998)7月10日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 01 B 31/02  
Z AA  
H 01 B 12/00

識別記号  
1 0 1  
Z AA  
Z AA

F I  
C 01 B 31/02  
H 01 B 12/00  
1 0 1 Z  
Z AA  
Z AA

請求項の数1(全3頁)

(21)出願番号 特願平3-163059

(22)出願日 平成3年(1991)7月3日

(65)公開番号 特開平7-176799

(43)公開日 平成7年(1995)7月14日

審査請求日 平成7年(1995)11月29日

(73)特許権者 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72)発明者 水木 純一郎

東京都港区芝五丁目7番1号日本電気株

式会社内

(72)発明者 トマス・エブソン

東京都港区芝五丁目7番1号日本電気株

式会社内

(72)発明者 谷垣 勝己

東京都港区芝五丁目7番1号日本電気株

式会社内

(74)代理人 弁理士 京本 直樹 (外2名)

審査官 安齋 美佐子

(54)【発明の名称】 アルカリ金属ドープのカーボン超伝導物質

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 フラーレン (C<sub>n</sub>群クラスター化合物) にルビシウムとセシウムと共にドープしたことを特徴とするアルカリ金属ドープのカーボン超伝導物質。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、炭素化合物の一種であるフラーレン系物質とアルカリ金属の混合体により構成される超伝導物質に関する。

【0002】

【従来の技術】 現在、超伝導材料として実用化されているものとしては金属・合金系超伝導材料、化合物超伝導材料などがある。超伝導材料は、ジョセフソン素子などのエレクトロニクスデバイスや超伝導磁石用コイルなどをつくるために用いられ、とくにジョセフソン接合の高

2

感度性、高精度性、低雑音性を利用したSQUIDや精密計測への応用のほかに、ジョセフソン接合の高速応答性と低消費電力性に着目した電子計算機への応用が期待されている。このような状況のもとに、最近炭素のクラスターからなる一連のフラーレン化合物 (炭素からなるサッカーボール状のクラスタ分子C<sub>60</sub> およびC<sub>70</sub>などの一連のC<sub>n</sub>系物質群) が、クロト (Kuroto) により存在が確認され、スマーリ (Smalley) などによりその大量合成法が報告された。フラーレンはアルカリ金属と混合すると超伝導性が現れることが見いだされるに至り、将来の新超伝導物質として注目されている。例えば、フラーレンをカリウム (K) と混合すると1.8 Kで超伝導現象が現れることがヘバード (Hebard) などにより報告され [ネイチャー (Nature, 1991, Vol. 350, p.p. 600~60

1)」、また、ルビンウム (Rb) を混合すると 2.8 K で超伝導が生じることが報告されている〔フィジカルレビュー (Physical Review Letters, 1991, Vol. 1, 66, p. 2830~2832)〕。これら、一連の報告はアルカリ金属をドープしたフラー・レンが将来の超伝導物質として使用される可能性を示すものである。

## 【0.0.0.3】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、報告された従来のアルカリ金属ドープしたフラー・レン系超伝導物質は、Rb をドープした場合でも超伝導転移温度  $T_c$  が 2.8 K であり、また全体における超伝導体積比が 7% 程度と低いものであった。また、試行された一連の研究のなかで、傾向的にセシウム Cs かよいとの考え方から、Cs をドープしようとする研究が行われた〔ホルツアーバー (H. Lutzner)、サイエンス (Science), 1991, Vol. 1, 252, p. 1154~1157〕が、かれらの報告によると超伝導は現れなかつた。これは、Cs<sub>60</sub> の中に Cs がドープされにくいためであると考えられている。

【0.0.0.4】本発明の目的は、高い  $T_c$  と大きい超伝導体積比を有するアルカリ金属ドープのフラー・レン系超伝導物質を提供することにある。

## 【0.0.0.5】

【課題を解決するための手段】本発明は、フラー・レン (Cs<sub>n</sub> 群クラスター化合物) にルビンウムとセシウムを共にドープしたことを特徴とするアルカリ金属ドープのカーボン超伝導物質である。

## 【0.0.0.6】

【作用】本発明者は、Cs<sub>n</sub> 系のフラー・レン超伝導物質を鋭意検討した結果、Cs<sub>n</sub> がフラー・レンに入らないのが Cs<sub>n</sub> 結晶の間隙の大きさに対して Cs<sub>n</sub> のイオン半径が大きいためだとすると、よりイオン半径の小さい Rb と Cs<sub>n</sub> を混合して同時にドープすれば、まずイオン半径の小さい Rb が間隙に入っている Cs<sub>n</sub> の格子間隔を広げ、従って Cs<sub>n</sub> がその後に入ることができると考えて本発明に至つた。本発明によると、Rb と Cs<sub>n</sub> を混合して、フラー・レンに導入することにより、Cs<sub>n</sub> ドープすることができる。  $T_c$  を大きく向上させることができる。導入する Rb の量は、Cs<sub>n</sub> に対して少ない方が良いが Cs<sub>n</sub> のドーピングを補助することができる量でなければならない。

【0.0.0.7】また、Rb と Cs<sub>n</sub> の混合系ドーピングを使用すると、全体の超伝導体積比が、Rb だけの従来の報告された値である 1~7% より大きく向上する現象も見いだした。これは、例えば、Cs<sub>60</sub> 化合物の結晶を面心立方形であるとすると、2 種類の大きさの間隙があり、

Rb と Cs<sub>n</sub> が効率良くそれぞれの間隙を占有して均一性の良い超伝導体が形成されるためと考えられる。

## 【0.0.0.8】

## 【実施例】

【実施例 1】炭素棒のアーク放電により生成した一連のフラー・レンを、1% で抽出した後エーテル処理を施し、その後アルミナカラム (活性度 1) を用いてトルエン・キサン混合溶媒により精製処理をして 9.9~9.9% 以上の Cs<sub>60</sub> を得た。確認はマススペクトルにより、7.20 の質量数の部分が 9.9~9.9% 以上と極めて多いことで確認した。この Cs<sub>60</sub> 粉末を乳鉢で粉砕した後、ルビンウムを満たしたグローブボックス内で 9 mg を 5 mm 径の石英ガラス管に入れこれに量論比で 1 の Rb と 2 の Cs<sub>n</sub> を混合した。この試料をいったん 1.0~2 Torr に真空排気した後 7.0~0 Torr のルビンウムで置換処理した後封管した。封管した石英管を 400°C で 7~4 時間熱処理してトーピングを完了させた。

【0.0.0.9】図 1 の 2 に SQUID により測定した磁化測定の結果を示す。これは、磁場が 0 の状態で試料を冷やし、その後磁場 1.0 エリスティットを付与して、温度を 4 K から 3.4 K まで昇温しながら磁化率を測定したものである。この結果、磁化率の変化から  $T_c$  が約 3.1 K と見積もられ Rb だけをドープした報告と比較して  $T_c$  が 3 K 向上していた。また、得られた反磁性帶磁率から全体における超伝導体の部分比は 3.1% と従来の値を大きく上まわっていた。

【0.0.1.0】(比較例 1) 同様の実験を Cs<sub>60</sub> 1 に対して Rb 1 を量論比で 3 で入れた状態で実験を行った。図 1 の 3 に結果を示すように  $T_c$  は 2.9 K と従来報告されている値を示すことを確認した。また、超伝導体の部分体積比も約 1.0% 程度であった。

## 【0.0.1.1】

【0.0.1.2】(比較例) 量論化が Cs<sub>60</sub> 1 に対して 3 の割合で Cs<sub>n</sub> のみを調なし、実施例 1 と同様にして実験を行なったが、超伝導特性を示さなかった。

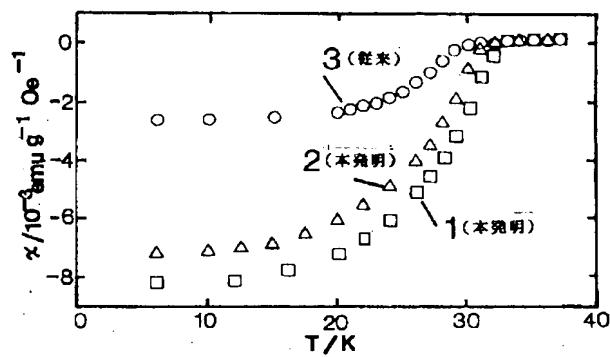
## 【0.0.1.3】

## 【0.0.1.4】

【発明の効果】以上示すように、本発明である Rb と Cs<sub>n</sub> を同時に混合したフラー・レン系カーボン超伝導物質は、従来のフラー・レン系超伝導物質に比べて  $T_c$  やおよび超伝導体積比とも向上しており、新しい超伝導物質としてその効果は大きい。

【図面の簡単な説明】図は、Rb<sub>x</sub>Cs<sub>y</sub>Cs<sub>60</sub> アルカリドープフラー・レン系超伝導物質の SQUID による帶磁率測定結果を示す図である。

【図1】



フロントページの続き

(56) 参考文献 特開 平5-70117 (J.P., A)  
 SCIENCE 252 (1991-5-24)  
 P1154-1157  
 SCIENCE 253 (1991-8-23)  
 P886-888  
 NATURE 352~6332! (1991-7-18) P222-223

(58) 調査した分野 (Int. Cl. 6, DB名)  
 C01B 31/02 101  
 C01B 31/02 ZAN  
 C.A. (S.T.N)